

拒絶理由通知書

平成17年 3月 7日



特許出願の番号 平成 7年 特許願 第227166号
起案日 平成17年 3月 3日
特許庁審査官 廣野 知子 9266 4G00
特許出願人代理人 鎌田 充生 様
適用条文 第29条第1項、第29条第2項

BEST AVAILABLE COPY

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・理由1
- ・請求項1-3、6-10、12-18について
- ・引用文献等1-3
- ・備考

引用例1-3の各引用例には、担体に担持されたパラジウム等からなる金属源と、有機ホスフィン及びプロトン酸からなるカルボニル化触媒について記載されている。また引用例1には、請求項12-18に記載のカルボニル化方法が記載されている。

- ・理由2
- ・請求項1-18について
- ・引用文献等 1-5
- ・備考

(1) 請求項1-3、6-10、12-18について

上記理由1参照

(2) 請求項4-5、11について

カルボニル化触媒において、担体の比表面積を請求項4、11に記載の範囲内にする事および担体に対して金属の担持量を請求項5に記載の範囲内にする事は、引用例4、5の各引用例に記載されるように公知技術であり、請求項4-5、11に係る発明は、触媒活性が安定して高くするために引用例1-3の各引用例にこの公知技術を単に組み合わせただけにすぎず、当業者が容易になし得ることである。

引用文献等一覧

1. 特公平05-029212号公報
2. 特開平04-366129号公報
3. 特開昭57-197038号公報
4. 特公昭45-005765号公報
5. 特開昭58-072531号公報

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC第7版
 B01J21/00-38/74
 C07C 67/38、69/54
 C07B 61/00
- ・先行技術文献
 特開昭62-158241号公報
 EP 0279477 A1
 特開昭63-154646号公報
 特開平4-215851号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

Japanese Patent Application Laid-open No. 197038/1982
(JP-A-57-197038)

1. A process for the preparation of a carboxylic acid which comprises reacting an olefin with carbon monoxide in the presence of water, in the presence of a catalyst comprising a molybdenum-nickel or a tungsten-nickel co-catalyst component, in the presence of an halide and in the presence of promoter comprising an organo-phosphorus compound or an organo-nitrogen compound wherein the phosphorus and nitrogen are trivalent.

2. A process as defined in Claim 1, wherein the co-catalyst component comprises a molybdenum-nickel.

3. A process as defined in Claim 1, wherein the promoter is a phosphine.

4. A process as defined in Claim 1, wherein the combination of the co-catalyst and the promoter is the combination of a molybdenum-nickel co-catalyst and a phosphine promoter.

5. A liquid-phase carbonylation catalyst comprising a molybdenum-nickel or a tungsten-nickel co-catalyst component, an organic promoter component and an halide component represented by the following formula $X:T:Z:Q$, wherein X is molybdenum or tungsten, T is nickel, X and T being in zero valent form or in the form of a halide, an oxide, a carboxylate of 1 to 20 carbon atoms, a carbonyl or an hydride; Z is a halide source which is hydrogen halide, halogen, an alkyl halide wherein the alkyl group contains 1 to 20 carbon atoms or an alkali metal halide, and Q is an organo-phosphorus compound or an organo-nitrogen compound wherein the phosphorus and the nitrogen are trivalent, the molar ratio of X to T being 0.1-10:1, the molar ratio of X + T to Q being 0.05-20:1 and the molar ratio of Z to X + T being 1-1,000:1, the halide being chloride, bromide or iodide.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-197038

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 31/26
C 07 C 51/14
// C 07 C 53/122

識別記号 庁内整理番号
7059-4G
7188-4H
7188-4H

④ 公開 昭和57年(1982)12月3日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ カルボン酸の製造法およびこれに使用される触媒

② 特 願 昭57-90001

② 出 願 昭57(1982)5月28日

優先権主張 ② 1981年5月28日 ③ 米国(US)
④ 267963

⑦ 発 明 者 ナビル・リズカーラ
アメリカ合衆国ニュージャージー

一州07675リバーベイル・ブル
ーヒルロード624番

⑩ 出 願 人 ザ・ハルコン・エス・ディー・
グループ・インコーポレーテッ
ド

アメリカ合衆国ニューヨーク州
10016 ニューヨーク市パークア
ベニュー2番

⑭ 代 理 人 弁理士 秋沢政光 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸の製造法およびこれに使用される触媒

2. 特許請求の範囲

(1) オレフィンと一置換炭素とを次の存在下、
モリブデン-ニッケルまたはタングステン-
ニッケル共触媒成分よりなる触媒の存在下、ハロ
ゲン化合物の存在下および3価のリンまたは3価
の窒素を含有する有機化合物よりなる助触媒の
存在下反応させることよりなるカルボン酸の製
造法。

(2) 触媒成分がモリブデン-ニッケルよりなる
特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 助触媒がホスフィンである特許請求の範囲
第1項に記載の方法。

(4) 共触媒および助触媒の組合せがモリブデン
-ニッケル共触媒およびホスフィン助触媒より
なる特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 式 X : T : Z : Q で表わされるモリブデン

-ニッケルまたはタングステン-ニッケル共触
媒成分、有機助触媒成分およびハロゲン化合物成
分(式中Xはモリブデンまたはタングステンで
ありまたTはニッケルであつてXおよびTは原
子価ゼロの形またはハロゲン化物、酸化物、1
~20炭素原子のカルボキシレート、カルボニ
ルまたは水素化物の形で使用され、Zはハロゲ
ン化水素、ハロゲン元素、1~20炭素原子の
ハロゲン化アルケルまたはアルカリ金属ハロゲ
ン化合物であるハロゲンQでありそしてQは3価
のリンまたは3価の窒素を含有する有機化合物
であり、X : Tのモル比は0.1 ~ 10 : 1であ
り、(X + T) : Qのモル比は0.05 ~ 20 :
1でありまたZ : (X + T)のモル比は1 ~
1.000である。ハロゲン化合物は塩化物、臭化
物またはヨウ化物である。)よりなる液相カルボ
ニル化触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオレフィンのカルボニル化によるカル
ボン酸さらに触媒にいはばモノカルボン酸特許

ロピオン酸のような低級アルカン酸の製造に関する。

カルボン酸類は多年工業化学製品として知られており多量が種々の製品の製造に使用されている。オレフィンに対する一酸化炭素の作用すなわちカルボニル化によつてカルボン酸類を製造することはレップ等に係る米国特許第2768968号明細書に記載されているがオレフィンのカルボニル化反応を含むこれらの従来の製造は非常に高圧の使用を必要とする。より低い圧力でも効果的なオレフィンのカルボニル化法も提案されている。たとえば米国特許第3579551号、同第3579552号および同第3816488号明細書は米国特許第2768968号明細書で公開されている圧力より低圧でヨウ化物の存在下イリジウムおよびロジウムのような第VIII族金属の化合物および錯体の存在下のオレフィンのカルボニル化を記載している。しかしこれらの明細書に記載されている低圧カルボニル化法は高価な白金族金属を使用しなければならぬ。その後ペルギー

特許第860557号明細書は3価のリニ化合物を助触媒とするニッケル触媒の存在下およびヨウ化物の存在下アルコールのカルボニル化によるカルボン酸の製造を提案している。この方法は有効であるが目的とする酸の収率の面で改良の余地がある。

従つて本発明の目的のひとつは高圧も第VIII族金属を必要とせずまた短時間に高収率でカルボン酸を製造できるカルボン酸類にプロピオン酸のような低級アルカン酸の改良製造法を得ることである。

本発明によればオレフィンのカルボニル化は3価のリニまたは3価の錯体を含む有機化合物よりなる助触媒の存在下およびハロゲン化物、好ましくはヨウ化物、臭化物および（または）塩化物さらに好ましくはヨウ化物および水の存在下モリブデン-ニッケルまたはタングステン-ニッケル触媒を使用することによつて実施される。前述の性質を有する助触媒-ハロゲン化合物と組合されたこの共触媒が比較的の低圧でのオレフィンの

カルボニル化を可能にするばかりでなくカルボン酸を迅速かつ高収率で製造できるという意外なことがわかった。

従つて本発明によれば一酸化炭素は低級アルケンのようなオレフィンと反応して低級アルカン酸のようなカルボン酸を生じまたこのカルボニル化はハロゲン化物たとえばハロゲン化炭化水素特にヨウ化エチルのようなハロゲン化低級アルキルの存在下、水の存在下および前述の共触媒および助触媒の組合せの存在下で実施される。たとえばプロピオン酸は代表的なケースとしてエチレンをカルボニル化することによつて効果的に製造できる。

同様に他のアルカン酸たとえば酪酸および吉草酸は対応する低級アルケンたとえばプロピレン、ブテン-1、ブテン-2、ヘキセン酸、オクタン酸等のカルボニル化によつて製造することができる。同様に他のアルカン酸たとえばカプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸等の高級カルボン酸は対応するオレフィンをカルボニル化することによつ

て製造することができる。

反応剤のオレフィンとは2～約25炭素原子好ましくは2～約15炭素原子の任意のエチレン性不飽和炭化水素とすることができる。エチレン性不飽和炭化水素は次の一般式



（式中 R_1, R_2, R_3 および R_4 は水素または同一または異なるアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカールまたはアラルキルでありまたは R_1 および R_2 のうちの1基および R_3 および R_4 のうちの1基が一緒になつて2～約8炭素原子の単一アルケレン基を形成する。 R_1, R_2, R_3 および R_4 は分枝基とすることができるまた本発明の反応に不活性な置換基で置換することができる。）

有用なエチレン性不飽和炭化水素はたとえばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、2-メチルブテン-1、シクロブテン、ヘキセン-1、ヘキセン-1、ヘキセン-2、シクロヘキセン、3-エチルヘキセン-1、イソブチレン、オクテン-1、2-メチルヘキセン-1、エチル

シクロヘキセン、デセン-1、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノナン、3,3-ジメチルノナン-1、ドデセン-1、ウンデセン-3、6-プロピルデセン-1、テトラデセン-2、3-^{ミル}アミルデセン等、ヘキサデセン-1、4-エチルトリデセン-1、オクタデセン-1、5,5-ジプロピルドデセン-1、ビニルシクロヘキサゲン、アリルシクロヘキサゲン、ステレン、 α -メチルステレン、 β -ビニルタメン、 β -ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、トリルベンゼン、 α -フェニルヘキセン-1、1,3-ジフェニルブテン-1、3-ベンジルヘプテン-1、ジビニルベンゼン、1-アリル-3-ビニルベンゼン等である。前述のオレフィンの中で α -炭化水素オレフィンおよび2~約10炭素原子を有するオレフィンとてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等すなわちR₁、R₂、R₃およびR₄が水素または全部で1~8炭素原子のアルキル基、好ましくは低級アルケンすなわち2~6炭素

原子のアルケン、特にエチレンが好ましい。

本発明の最適な態様では一酸化炭素を前述の性口の共融媒-助融媒-ヘロゲン化合物系の存在下エチレンおよび水とを反応



で示すことができるように反応させてプロピオン酸を生成させる。

一酸化炭素はオレフィンが常態でガス状であるときには未反応オレフィンとともに気相から取出され場合によつては反応系に循環させる。最終生成物中に存在するヨウ化アルケルのように常態で液体の比較的に揮発しやすい成分、常態で液体のオレフィンおよび水および任意の副生成物は容易に取出されたとては蒸留によつて各成分に分離して反応系に循環させることができた生成物の正味収量はほとんど独占的に目的とするカルボン酸となる。好ましい蒸相反応の場合には有機化合物はたとては蒸留によつて金属含有成分から容易に分離される。好ましくは反応は反応槽で実施され反応槽へオレフィン、水、ヘロゲン化合物、共融媒

および助融媒が供給される。

前述の化学式からわかるように選択的にカルボン酸を生成する前述のカルボニル化反応は反応するエチレン性不飽和炭素の1モル当量に対して少なくとも1モルの一酸化炭素および1モルの水を必要とするので通常オレフィン原料は等モルの水とともに投入されるがこれより多量の水を使用することがある。

本発明の方法を使用するとき反応槽の温度たとては25~350℃が適当であるが、80~250℃の温度が好ましく使用されたより好ましい温度は100~225℃である。前述の温度より低い温度も使用できるが反応速度を低下させる傾向をもちまた前述の温度より高い温度もまた使用できるが使用によつて格別の利点を生じない。反応時間も製造法のひとつのパラメーターではなく、使用温度に大きく依存するが、たとては典型的な停留時間は一般に0.1~2.0時間である。反応は大気圧以上の圧力で実施されるが特殊な高圧装置を要するような過度の高圧を必要としない。一般に

反応は好ましくは1.05~14.1 kg/cm² (1.5~20.00 psi)、最適には1.05~7.00 kg/cm² (1.5~10.00 psi) 毎に4.9~14.1 kg/cm² (3.0~20.0 psi) の一酸化炭素分圧を使用することによつて効果的に実施されるが0.07~3.52 kg/cm² (1~5.000 psi) またはさらに7.03 kg/cm² (10.000 psi) までのCO分圧を使用できる。一酸化炭素の分圧を前述の値に設定することによつてこの反応剤の適量が反応槽中に存在する。全圧はもちろん目的とする一酸化炭素分圧とする圧力であるが好ましくは液相を維持するのに必要な圧力でありこの場合反応はオートクレープまたは類似の装置中で有利に実施することができる。目的とする停留時間後に反応混合物をたとては蒸留によつて液体の成分に分離される。好ましくは反応生成物は分留塔または一連の蒸留塔よりなりまた効果的に製品のカルボン酸から揮発性成分を分離した製品のカルボン酸を反応混合物中の揮発性の小さい融媒および助融媒から分離する蒸留槽へ導入される。揮発性成分の部

点は十分に離れているので通常の蒸留による分離に問題を生じない。同様に高沸点有機成分は蒸留によつて容易に比較的揮発性の低い錯体形成することがある金属触媒成分および任意の有機助触媒から分離できる。このように採取されたロウ化成分を含有する共触媒および助触媒は新しく補給されるオレフィン、一酸化炭素および水と組合わされ反応してさらにカルボン酸を生成する。

必須ではないがこの製法は溶媒または希釈剤の存在下実施できる。高沸点溶媒または希釈剤、好ましくは製品のカルボン酸そのもの、たとえばエチレンのカルボニル化の場合のプロピオン酸そのものの存在はさらに適度の全圧の使用を可能にする。あるいは溶媒または希釈剤は製造環境に不活性である任意の有機溶媒たとえばオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびテトラリンのような炭化水素またはカルボン酸とすることができ、溶媒としてカルボン酸を使用する場合に製造する酸に相当するものであることが好ましい。何故ならば反応に使用される溶媒は反応系に関連性

を持つものが好ましくたとえばエチレンのカルボニル化の場合に酢酸のような他のカルボン酸を使用することもできるがプロピオン酸を使用する方が好ましいからである。反応生成物そのものでない溶媒または希釈剤は反応混合物中の目的製品と十分にちがった沸点をもち当業者に周知のように容易に分離できるものから適当に選択される。混合溶媒も使用できる。

一酸化炭素は好ましくは市販品のような実質的に純粋な形で使用されるが場合によつては二酸化炭素、酸素、メタンおよび希ガスのような不活性希釈剤が混合されていてもよい。希釈ガスの存在はカルボニル化反応には影響しないがCOの分圧を所要値に保つために全圧を増加させなければならぬ。不純物として含まれることがある水素は問題がないばかりでなく触媒を安定させる傾向を示すことがある。実際にはCOの分圧を低下させるために水素または前述の任意の不活性ガスで希釈することがある。

共触媒は任意の形すなわち分子価ゼロの状態ま

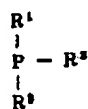
たは任意の原子価の形で使用できる。たとえばニッケルおよびモリブデンまたはタンダステンは微粉砕した金属単体または反応系に共触媒成分を効果的に導入する有機または無機化合物とすることができる。従つて代表的な化合物には炭酸塩、酸化物、水酸化物、臭化物、ロウ化物、塩化物、オキシハロゲン化物、水素化物、メトキシドのような低級アルコキシドまたはカルボン酸イオンが1~20炭素原子のアルカン酸から誘導されるカルボン酸のMg、WまたはNi塩たとえば酢酸塩、酪酸塩、アカン酸塩、ラウリン酸塩、安息香酸塩等がある。同様に共触媒成分のうちのどれかの錯体たとえばカルボニルおよび金属アルキルならびにキレート、配合化合物およびエノール塩を使用することもできる。その他の錯体にはたとえばビス-(トリフェニルホスフィン)ニッケルジカルボニル、トリシクロペンタジエニルトリニッケルジカルボニル、テトラキス(トリフェニルホスフィド)ニッケルおよび他の成分の対応する錯体たとえばモリブデンヘキサカルボニルおよびタンダ

ステンヘキサカルボニルがある。前述の触媒成分の中には金属共触媒成分と後述の有機助触媒から誘導される有機助触媒配位子との錯体も包括される。

特に好ましい共触媒は元素形、ハロゲン化物特にロウ化物および有機塩たとえば製造しようとする酸に相当するモノカルボン酸の塩よりなる化合物である。前述の化合物および錯体はこれらの共触媒成分の適当な形を単に例示しただけのことであり本発明を限定するものではないことが理解されると思われる。

使用される前述の共触媒成分は市販の金属または金属化合物に通常付随している不純物を含有していてもよくことさら精製する必要はない。

有機リン助触媒は好ましくはホスフィンまたは式



で示されるホスフィン〔式中 R^1 、 R^2 および R^3 。

は同一またはことなりそれぞれアルキル(好ましくは1~20炭素原子のアルキル)、シクロアルキル、アリール(好ましくは6~18炭素原子のアリール)、アミド(たとえばヘキサメチルトリアミド)またはハロゲン原子である)で示されるホスフィンである。代表的な炭化水素ホスフィンにはトリメチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンおよびトリフェニルホスフィンが包括される。有機窒素助触媒は好ましくは第三アミンまたはアミド、ヒドロキシアミン、ケトアミン、シアミン、トリアミンその他のポリアミンのような多官能窒素含有化合物または2基以上の他の官能基を含む窒素含有化合物である。代表的な有機窒素助触媒には2-ヒドロキシピリジン、8-キノリノール、1-メチルピロリドン、2-イミダゾリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジシクロヘキシルアセトアミド、ジシクロヘキシルメチルアミン、2,6-ジアミノピリジン、2-キノリノール、N、N-ジエチルトルアミド、イミダゾール、ピリジン、

ピコリン等がある。

一般に有機助触媒は触媒系に別個に添加されるが任意の助触媒金属との錯体たとえばビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジカルボニルまたはテトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケルとして添加することも可能である。単純有機助触媒と錯体助触媒とを同時に使用することもできる。有機助触媒と共触媒金属との錯体を使用するとき単純有機助触媒を併用することもできる。

使用される各共触媒成分の量には全く限定がなく本発明の方法のパラメーターではなく広範囲に変えることができる。当業者に周知のように触媒の使用量は反応速度に影響するので目的とする適当で合理的な反応速度を与えるよりな量である。しかしながらどんな量の触媒でも本質的に主反応を容易にすることができ触媒の有効量と考えることができる。各触媒成分は反応混合物1モルに対してたとえば1ミリモル~1モル、好ましくは5~500ミリモル、最適には15~150ミリモルの量で使用される。

第二の共触媒成分に対するニッケルの比率も変化させることができる。ニッケル1モルに対して第二の共触媒成分はたとえば0.01~100モル、好ましくは0.1~20モル、最適には1~10モルである。

有機助触媒の量も広範囲に変化させることができるが一般に共触媒成分0.1~10モル、好ましくは0.5~5モル、最適には1~5モルに対して1モルの量の助触媒が使用される。

ハロゲン化合物成分の量も広範囲に変化させることができるが一般にハロゲン化合物成分はハロゲン元素に換算してニッケル1モルに対して少なくとも0.1モル存在しなければならない。一般にニッケル1モルに対してハロゲン化合物1~100モル好ましくは2~50モルの量で使用される。通常ニッケル1モルに対して200モル以上のハロゲン化合物は使用されない。明らかにハロゲン化合物成分は反応系に必ずしもハロゲン化炭化水素として添加する必要がなく別の有機ハロゲン化合物またはハロゲン化水素または他の無機ハロゲン化合物に

たとえばアルカリ金属またはその他の金属の塩のような塩またはハロゲン元素としてすら供給することができる。

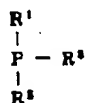
明らかに前述の反応は容易に連続的に実施することができその場合に反応剤および触媒を好ましくは助触媒と組合せて該当する反応帯に連続的に供給した反応混合物を連続的に蒸留して揮発性の有機成分を分離し目的とする製品または生成混合物たとえばカルボン酸を取得し他の有機成分を反応帯に循環させまた液相反応の場合には残留するニッケルを含有する共触媒または共触媒および助触媒含有フラクションも反応系に循環させる。

モリブデン-ニッケルまたはタングステン-ニッケル共触媒成分、有機助触媒成分およびハロゲン化合物成分よりなる触媒系の特殊な例は次式



(式中Xはモリブデンまたはタングステンであり、Tはニッケルであり、XおよびTはそれぞれ原子価ゼロの形またはハロゲン化物、酸化物、1~20炭素原子のカルボキシレート、カルボニルま

たは水素化合物の形で添加され、Zはハロゲン化水素、ハロゲン、1～20炭素原子のハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アルカリ金属よりなるハロゲン源でありまたQは3個のリンまたは3個の窒素を含有する有機リン化合物または有機窒素化合物である)で示すことができる。好ましい化合物として前述された窒素またはリン化合物が好ましくまた最適の形のQは前述の式



で示されるホスフィン特に酸化水素ホスフィンである。Tに対するXのモル比は0.1～10:1でありQに対する(X+T)のモル比は0.05～20:1でありまた(X+T)に対するZのモル比は1～1000:1、好ましくは5～100:1である。ハロゲン化合物は塩化物、臭化物またはヨウ化物、好ましくはヨウ化物である。

明らかに前述の反応は容易に連続式に実施できその際反応剤および触媒を該当する反応帯へ連続

とができる。気相反応に対する代表的な反応条件は温度100～350℃、好ましくは150～275℃、最適には175～255℃、圧力絶対圧0.07～352kg/cm²(1～5000psia)、好ましくは3.5～105kg/cm²(50～1500psia)最適には10.5～35.2kg/cm²(150～500psia)であり、標準温度および圧力に換算した空間速度は50～10000/時、好ましくは200～6000/時、最適には500～4000/時とする。担持触媒の場合にヨウ化物成分は反応剤の中に混入し触媒には添加しない。

次の実施例は本発明をさらに深く理解するためのものであつてこれらの実施例が単に例示を目的とするものであつて本発明を限定するものと解してはならないことを理解しなければならない。これらの実施例ですべての部およびパーセントは特記しない限り重量基準である。

実施例1

この実施例で磁気かきまぜ機を設備したガラスライニング圧力容器を使用した。反応器に水50

的に供給した反応混合物を連続的に蒸留して揮発性有機成分を分離し主としてカルボン酸よりなる製品の生成量に相当する量を取得しその他の有機成分を反応帯に循環させまた液相反応にあつては残留する触媒含有フラクションもまた循環させる。

また明らかに本発明の方法に包括される触媒反応は場合によつては反応剤が触媒と接触するとき気相となるように温度に関連して全圧を適切に調整することによつて気相で実施することも可能である。気相反応の場合もまた場合によつては液相反応の場合も触媒成分を担体に担持することができる。すなわち触媒成分は通常の担体たとえばアルミナ、シリカ、炭化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭素、ボーキサイト、アタパルシヤルト粘土等に分散させることができる。触媒成分は担体に常法たとえば担体に触媒成分の溶液を含浸させることによつて担体させることができる。担体上の触媒成分の濃度は広範囲に変化させることができたたとえば0.01～1.0重量%またはそれ以上とするこ

部、ヨウ化エチル20部、ヨウ化ニッケル(NiI₂・6H₂O)8部、モリブデンヘキサカルボニル15部および溶媒としてプロピオン酸エチル150部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換し次に水素で3.5kg/cm²G(50psig)に加圧し一酸化炭素で28.1kg/cm²G(400psig)とした。次に反応器をかきまぜながら175℃としエチレンを圧入して圧力を56.2kg/cm²G(800psig)としエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再装入することによつて圧力を56.2kg/cm²Gに維持し温度を175℃に維持した。2時間の反応時間後反応混合物のガスクロマトグラフ分析(G.C.分析)はプロピオン酸48.9重量%が含有されることを示した。実施例1および2で装入された全量のプロピオン酸エチルが採取された。

実施例2

実施例1に記載の圧力反応器に水50部、ヨウ化エチル20部、ヨウ化ニッケル(NiI₂・6H₂O)8部、モリブデンヘキサカルボニル10部、トリ

フェニルホスフィン20部および溶媒としてプロピオン酸エテル150部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換し水蒸気で1.76 kg/㎠G (25 psig)に加圧し続いて一酸化炭素で10.5 kg/㎠Gに加圧した。次に反応器をかきまぜながら175℃に加熱し圧力をエチレンで30.9 kg/㎠G (440 psig)にした。エチレンと一酸化炭素の1:1の混合物を再充填することによつて圧力を30.9 kg/㎠Gに維持し温度を175℃に保つた。3時間の反応後のG.C.分析は反応混合物が54重量部のプロピオン酸を含有することを示した。

実施例3

トリフェニルホスフィンの代りに等量のトリブチルホスフィンを使用したこと以外は実施例2を反復した。20時間の反応後の反応混合物のG.C.分析は混合物が42重量部のプロピオン酸を含有することを示した。

実施例4

実施例1に記述の圧力反応器は水50部、ロー

力反応器に水30部、ロウ化エテル250部、ロウ化ニッケル($\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)12部、モリブデンヘキサカルボニル15部およびトリフェニルホスフィン30部を装入した。反応器のガスをアルゴンで置換しエチレンで21.1 kg/㎠G (300 psig)に加圧し続いて一酸化炭素で42.2 kg/㎠G (600 psig)に加圧した。反応器をかきまぜながら120℃に加熱し圧力をエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物で70.3 kg/㎠G (1000 psig)まで加圧した。エチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を70.3 kg/㎠Gに保ち温度を120℃に保つた。15時間の反応時間後の反応混合物のG.C.分析は混合物が34重量部のプロピオン酸を含有することを示した。このことは水のプロピオン酸への転化率が100%であることを表わし反応後出物に水はなかつた。

実施例7

実施例6に記述の反応器を使用しこれに水100部、ロウ化エテル150部、ロウ化ニッケル

20部、ロウ化ニッケル($\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)8部、モリブデンヘキサカルボニル15部、2-ピコリン10部および溶媒としてプロピオン酸エテル150部を装入した。反応器内のガスをアルゴンで置換し水蒸気で3.5 kg/㎠G (50 psig)に加圧し続いて一酸化炭素で24.6 kg/㎠G (350 psig)まで加圧した。反応器をかきまぜながら175℃に加熱しエチレンを使用して圧力を56.2 kg/㎠G (800 psig)としエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を56.2 kg/㎠Gに保ち温度を175℃に保つた。3時間の反応後の反応混合物のG.C.分析は混合物がプロピオン酸55重量部を含有することを示した。

実施例5

2-ピコリンを等量のピリジンで代用したこと以外は実施例4を反復した。2時間で全量の水がプロピオン酸に変換した。

実施例6

微量をかきまぜ機を設備したグラスライニング圧

力反応器に水30部、ロウ化エテル250部、ロウ化ニッケル($\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)12部、モリブデンヘキサカルボニル12部、トリフェニルホスフィン20部および溶媒としてプロピオン酸200部を装入した。反応器ガスをアルゴンで置換し水蒸気で3.5 kg/㎠G (50 psig)に加圧し次に一酸化炭素で28.1 kg/㎠G (400 psig)まで加圧した。次に反応器をかきまぜながら186℃に加熱し圧力をエチレンによつて56.2 kg/㎠G (800 psig)としエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を56.2 kg/㎠Gに保ち温度を186℃に保つた。2.5時間の反応後に反応混合物のG.C.分析は55.6重量部のプロピオン酸が含有されていることを示した。反応混合物の重量増加および分析は流出物が36.97部のプロピオン酸を含有することを示した。

実施例8

実施例6に記述のような反応器に水30部、ピストリフェニルホスフィン、ニッケル、ジカルボニル6部、モリブデンヘキサカルボニル6部、

トリフェニルホスフィン15部、塩酸10部および溶媒として0-キシレン200部を装入した。反応器中のガスをアルゴンで置換し水蒸気で7.0 kg/cm² G (100 psig) に加圧し続いて一酸化炭素で28.1 kg/cm² G (400 psig) まで加圧し次に反応器をかきまぜながら190℃に加熱した。エチレンを使用して圧力を70.3 kg/cm² G (1000 psig) に昇圧させエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を70.3 kg/cm² G に保ち反応温度を175℃に保つた。1時間の反応時間後反応混合物のG.C.分析は13.2重量%のプロピオン酸が含有されていることを示した。

実施例9

磁気かきまぜ機を設備したガラスライニング圧力反応器に水200部、プロピオン酸メチル20部、ヨウ化エテル50部、ヨウ化ニッケル12部、モリブデンカルボニル15部およびトリフェニルホスフィン30部を装入した。反応器内のガスをアルゴンで置換し水蒸気で7.0 kg/cm² G (100

psig) に加圧し続いて一酸化炭素で35.2 kg/cm² G (500 psig) まで加圧した。次に反応器をかきまぜながら175℃に加熱しエチレンと一酸化炭素との1:1の混合物によつて圧力を63.3 kg/cm² G (900 psig) とし以後エチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填することによつて圧力を63.3 kg/cm² G に保ち温度を175℃に保つた。2.5時間の反応後混合物のG.C.分析は5.4重量%のプロピオン酸が含有されていることを示した。反応器出物の重量は装入物重量より50%高くなることわかつた。このことは反応速度が4.3モル/リ/時であることを示す。

実施例10

ヨウ化ニッケルの代りに等当量のニッケルテトラカルボニルを使用したこと以外は実施例を反復し同一の結果を得た。

実施例11

モリブデンカルボニルの代りに等当量のタングステンカルボニルを使用したこと以外は実施例6

を反復した。55分間の反応後のG.C.分析は水が全量プロピオン酸に置換したことを示した。

比較例A

モリブデンを添加しなかつたこと以外は実施例1を反復した。3時間の反応後に圧力降下の徴候は全く見られなかつた。G.C.分析はエチレンのカルボニル化によるプロピオン酸の生成がなかつたことを示した。

実施例12

実施例9に配酸のような反応器を使用しこれに溶媒としてプロピオン酸エテル150部、水50部、臭化エテル20部、モリブデンヘキサカルボニル10部、ビス-トリフェニルホスフィン、ニッケル、カルボニル8部およびトリフェニルホスフィン20部を装入した。反応器を水蒸気で1.8 kg/cm² G (25 psig) に加圧し続いて一酸化炭素で10.5 kg/cm² G (150 psig) に加圧し128℃に加熱した。次にエチレンを導入して33.7 kg/cm² G (480 psig) に昇圧し以後エチレンと一酸化炭素との1:1の混合物を再充填

することによつて圧力を33.7 kg/cm² G に維持し反応を178℃で2時間実施した。G.C.分析はプロピオン酸が13.44部生成したことを示した。

実施例13

臭化エテルの代りに20部のクロロエタンを使用したことおよび反応器をエチレンで35.2 kg/cm² G (500 psig) に加圧したこと以外は実施例2を反復し反応を175℃で実施した。G.C.分析は100部のプロピオン酸が生成して反応混合物中のプロピオン酸の濃度が33重量%となることを示した。

代理人 弁護士 秋沢 政光
他 1 名



(金 円)

自 発
~~特許庁長官~~
~~特許代理人~~

手続補正書

昭和57年6月30日

特許庁 長 官 殿

1. 事件の表示
特 願 昭 57-第 90001 号
2. 発明の名称 ^{サン セイウネウ}カルボン酸の製造法およびこれに
^{シロク}
^{サクバク}使用される触媒
3. 補正をする者
事件との関係 出 原 人
住 所 (居所) アメリカ合衆国 ニュヨーク州 10016,
ニュヨーク市, ハークアベニュー 2 番
氏 名 (名称) サ・ハルコン・エス・ディー・フルー・インコーポレーテッド
4. 代 理 人
居 所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル
氏 名 (5792) 弁護士 秋 沢 政 光
5. 補正命令 の日付 昭和 一 年 月 日 (発送)
拒絶理由通知
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明 細 書
8. 補正の内容 別紙の通り書明細書が修正書 (内容に変更なし)



60 10. 18

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 90001 号 (特開 昭
57-197038 号, 昭和 57 年 12 月 3 日
発行 公開特許公報 57-1971 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01J 31/26		7059-4G
C07C 51/14		8318-4H
// C07C 53/122		6464-4H

補 正 の 内 容

- 特許請求の範囲を下記の通り改める。
- (1) オレフィンと一酸化炭素とを水の存在下、
モリブデン・ニッケルまたはタングステン・ニ
ッケル共触媒成分よりなる触媒の存在下、ハロ
ゲン化物の存在下および有機リン化合物または
有機窒素化合物(ただし、リン及び窒素は3個
である)よりなる助触媒の存在下反応させること
よりなるカルボン酸の製造法。
- (2) 共触媒成分がモリブデン・ニッケルよりなる
特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 助触媒がホスフィンである特許請求の範囲第
1項に記載の方法。
- (4) 共触媒がモリブデン・ニッケルよりなり助触
媒がホスフィンである特許請求の範囲第3項に
記載の方法。
- (5) 式 $X : T : Z : Q$ で表わされるモリブデン・
ニッケルまたはタングステン・ニッケル共触媒
成分、有機助触媒成分およびハロゲン化物成分
〔式中 X はモリブデンまたはタングステンであ



自 願 手続補正書
特許法第17条の2
第1項に定める

(金 四)

昭和 60 年 7 月 31 日

特許庁 長 官 殿

適

- 事件の表示
特願 昭 57-第 90001 号
- 発明の名称 カルボン酸の製造法およびこれに
使用される触媒
- 補正をする者
事件との関係 出願人
住所(居所) アメリカ合衆国ニューヨーク州10018,
ニューヨーク市,パークアベニュー2番
氏名(名称) ザ・バルコン・エス・ディー・グループ
インコーポレーテッド
- 代理人
居 所 東京都中央区日本橋兜町12番1号 大洋ビル
氏 名 (5792) 弁護士 秋 沢 政 光
- 補正命令
拒絶理由通知 の日付 昭和 年 月 日 (発送)
- 補正により増加する発明の数 なし
- 補正の対象 明細書(特許請求の範囲)
- 補正の内容 別紙の通り

方式
特 許 審 判 部

り、 T はニッケルであり、 X および T は原子価
ゼロの形またはハロゲン化物、酸化物、1 ~
20 炭素原子のカルボキシレート、カルボニル
または水素化物の形であり、 Z はハロゲン化水
素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル(ただしア
ルキル基が1~20個の炭素原子を含む)また
はアルカリ金属ハロゲン化物であるハロゲン原
であり、そして Q は有機リン化合物または有機
窒素化合物(ただし、リン及び窒素は3個であ
る)であり、 $X : T$ のモル比は $0.1 \sim 10 : 1$
であり、 $(X + T) : Q$ のモル比は $0.05 \sim$
 $20 : 1$ でありまた $Z : (X + T)$ のモル比は
 $1 \sim 1,000$ であり、ハロゲン化物は塩化物、
臭化物またはヨウ化物である]よりなる液相カ
ルボニル触媒。』

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.